Die Bestandtheile der Früchte von Anacardium occidentale Linné.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät

der

kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Oscar Leschnitzer

aus Zabrze in Oberschlesien.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse 3.

1894.

Die
Bestandtheile der Früchte
von
Anacardium occidentale Linné.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doctorwürde
bei der
hohen philosophischen Facultät
der
kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München
vorgelegt von

Oscar Leschnitzer
aus Zabrze in Oberschlesien.

München
Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse 3.
1894.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546007_0139

Meinen theuren Eltern

in Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet.

Die nussähnlichen Früchte, bekannt unter dem Namen westindische Elephantenläuse oder Mahagonynüsse, die früher officinell waren und auch heute noch in fast jeder pharmazeutischen Officin angetroffen werden, stammen von einem in Südamerika und Westindien einheimischen Baume, *Anacardium occidentale Linné,* welcher zu der vorzugsweise aus Nutzpflanzen bestehenden Familie der Anacardiaceen und in die *Enneandria Monogynia* des Linné'schen Systems gehört. Die in Rede stehenden Früchte, welche auf einem grossen, fleischigen, birnförmigen, roth und gelb gefärbten Fruchtboden befestigt sind, haben eine nierenförmige Gestalt und eine bräunlich gelbe, meist etwas scheckige Farbe, wodurch sie leicht von den Nüssen zu unterscheiden sind, welche unter dem Namen „ostindische Elephantenläuse" im Handel vorkommen; die letzteren stammen von *Semecarpus Anacardium Linné,* haben eine schwarzbraune Farbe und eine herzförmige Gestalt. In neuester Zeit hat Dr. Theodor Peckold in Rio de Janeiro[1]) seine eingehenden pharmacognostischen Studien

1) Zeitschrift des allg. österr. Apotheker-Vereins. Juli 1893. Heft 19—22.

dieser Früchte veröffentlicht, aus welchen hervorgeht, dass bei den Brasilianern noch heut zu Tage die Caju-Frucht eine der beliebtesten Früchte, namentlich während der Erntezeit vom Dezember bis Februar, ist, zu welcher Zeit es für den Brasilianer keine angenehmere und wohlschmeckendere Erfrischung gibt, als eine Limonade des aus den frischen, reifen Früchten ausgepressten Saftes. Die Frucht ist ausserdem ein ungemein wirksames Blutreinigungmittel, der Saft wird von den Aerzten als Diureticum und als Erfrischung bei Fieber verschrieben.

Die Früchte schliessen einen den süssen Mandeln vollkommen ähnlich schmeckenden Kern ein, welcher eine gesuchte Delikatesse der Brasilianer ist und auf die mannigfachste Weise zu Speisen und Süssigkeiten benutzt wird. Das fette, mildschmeckende Oel, welches in den Kernen enthalten ist, wird vielfach als Salatöl benutzt. Das Pericarpium der Nüsse, welches aus zwei etwa eine Linie weit von einander entfernten Lamellen besteht, schliesst in seinen zelligen Zwischenräumen einen braunen, bei gewöhnlicher Temperatur ölig-flüssigen, balsamähnlichen Körper ein, welcher brennend scharf schmeckt und auf der Haut Entzündung hervorbringt. Dieser balsamartige Körper war der Gegenstand der Untersuchung von Seiten Staedelers[1]), welcher aus demselben zwei Körper, „Anacardsäure“ und „Cardol“ isolirte. Das letztere, welches an Stelle des Chantharidin früher als Arzneimittel Verwendung fand, heute aber nach dieser Richtung hin kaum noch gebraucht wird, erscheint unter dem angegebenen Namen im Handel.

---

1) Annalen der Chemie und Pharmacie von Wöhler und Liebig. Band 63, pag. 137 u. f. (Jahr 1847).

Ausser dieser Arbeit von Staedeler und einer später noch zu erwähnenden über Anacardsäure besitzen wir jetzt keine bestimmte chemische Charakteristik der Bestandtheile dieser in ihrem Wesen und in ihrer Wirkung so eigenartigen Früchte, wesshalb auch der Versuch gerechtfertigt erschien, durch Experimentalstudien weitere Beiträge zur Aufklärung der Bestandtheile dieser Drogen und deren Verhalten zu liefern.

Folgen wir zunächst Staedeler in seinen Arbeiten:

Um den Balsam zu erhalten, wurden von Staedeler die von den Kernen befreiten und zerquetschten Nüsse mit Aether ausgezogen, so lange dieser noch etwas aufnahm, von der geklärten Lösung der Aether abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit Wasser gewaschen, um eine geringe Menge beigemischter Gerbsäure zu entfernen. Es wurde auf diese Weise eine rotbraune, fast geruchlose, dem peruvianischen Balsam ähnliche Flüssigkeit erhalten, welche etwa $^1/_3$ vom Gewicht der Schalen ausmacht. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie öligflüssig, wird von Aether und von Alkohol leicht gelöst und diese Lösungen röthen stark das Lackmuspapier. Beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure wurde eine geringe Menge Ammoniak daraus aufgenommen, ohne dass ihre Wirksamkeit dadurch beeinträchtigt wurde. Der salzsäurehaltige Auszug hinterliess nach dem Verdunsten deutliche Krystalle, welche durch die geeigneten Reagentien als Salmiak erkannt wurden.

Um die Anacardsäure vom Cardol zu trennen, löste Staedeler das mit Aether aus den Fruchthüllen ausgezogene und mit Wasser gewaschene Gemenge beider in der fünfzehn- bis zwanzigfachen Menge Alkohol und digerirte die Lösung mit frisch gefälltem Bleihydroxyd, wodurch die Säure zugleich mit einem Zersetzungs-

produkte des Cardols, welches ebenfalls saure Eigenschaften besitzt, aufgenommen wird, während die Flüssigkeit die Reaction auf Lackmuspapier verliert und das Cardol in Lösung behält.

Das Bleisalz wurde mit Wasser zu einer Milch angerührt, mit Ammoniumsulfhydrat zerlegt und die Lösung von anacardsaurem Ammonium nach dem Absetzen des Schwefelbleies abfiltrirt. Letzteres wurde noch einigemale mit wenig Wasser ausgewaschen und die vereinigten Filtrate durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, worauf sich die Anacardsäure in weichen, zusammenhängenden Massen abschied, welche nach einiger Zeit in der Kälte erstarrten. Sie wurden durch Decantation mit kaltem Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst, wobei eingemengter Schwefel und Schwefelblei zurückblieben. Die mässig concentrirte, noch gefärbte Lösung wurde bis zur Trübung mit Wasser vermischt, darauf bis zum Kochen erhitzt und tropfenweise mit Bleiessig versetzt, so lange dadurch noch Farbstoff neben Anacardsäure als dunkles Oel abgeschieden wurde. Letzteres wurde nach dem Abgiessen der darüber stehenden Flüssigkeit mit Alkohol ausgezogen und ebenfalls wieder mit Bleiessig versetzt, wodurch sich von neuem dunkle Harztropfen absetzten. Die erhaltenen weingeistigen Filtrate wurden, um die letzten Spuren der Färbung zu entfernen, mit frischgefälltem kohlensaurem Baryt gekocht, nach zwölf Stunden abfiltrirt und hierauf nach Zusatz von starkem Alkohol mit einer weingeistigen Lösung von Bleizucker gefällt. Der entstandene Niederschlag von anacardsaurem Blei wurde nach dem Auswaschen in Alkohol suspendirt und mit weingeistiger Schwefelsäure zerlegt, worauf sich nach dem Abdestilliren des Alkohols und Vermischen mit Wasser die Anacardsäure als farbloses, später erstarrendes Oel ausschied.

Dieses Verfahren zur Darstellung der Anacardsäure und des Cardols habe ich ebenfalls wesentlich benutzt, jedoch mit der Modification, dass anstatt des von Staedeler benutzten Aethers von mir Petroläther zur Extraction der von den Samenkernen befreiten Nüsse angewandt wurde. Ich erreichte dadurch eine schärfere Trennung der in den Nussschalen enthaltenen Gerbstoffe, die mir um so wünschenswerther war, als ja die letzteren ebenfalls Gegenstand meiner Untersuchung sein mussten. Da mir geeignete Extractionsapparate, um die Arbeit in grösserem Maassstabe vornehmen zu können, nicht zur Verfügung standen, hatte mein hochverehrter Lehrer, Herr Hofrath Dr. Hilger die Güte, die chemische Fabrik von Dr. Theodor Schuchardt in Görlitz um Uebernahme der Extractionsarbeiten zu ersuchen.

25 kg *Fructus Anacardii*[1]) wurden sorgfältig von den Samenkernen befreit, zerstossen und mit Petroläther bis zur Erschöpfung extrahirt und letzterer hierauf abdestillirt. Das erhaltene Extract enthielt die Anacardsäure und das Cardol ohne die Gerbstoffe. Um die letzteren zu erhalten, wurden die Schalen, nachdem der ihnen noch anhaftende Geruch nach Petroläther durch freiwillige Verdunstung entfernt war, mit 80 proc. Alkohol extrahirt. Die zurückgebliebenen Schalen wurden mir ebenfalls gesandt und stellte ich aus denselben wässrige Auszüge dar, um dieselben auf etwa vorhandene Kohlenhydrate (Zuckerarten) zu untersuchen.

Ebenso wurde das durch Extraction der zerriebenen Samenkerne mit Petroläther erhaltene fette Oel einer Untersuchung unterzogen.

---

1) In bester Qualität von der Firma Caesar & Loretz in Halle a. S. bezogen.

Anacardsäure.

Die auf die angegebene Weise dargestellte Anacardsäure bildet eine weisse, krystallinische Masse, welche bei 26° schmilzt und sich in Alkohol und Aether leicht löst. Mit dem Studium dieser Säure haben sich in den letzten Jahren zwei englische Forscher, Ruhemann und Skinner[1]) befasst, welche die Staedeler'schen Angaben zum grossen Theile bestätigen.

Während letzterer bei der Elementaranalyse der Säure

75,06 % C und
9,17 % H

fand, haben Ruhemann und Skinner

76,25 % C und
9,31 % H

herausgefunden. Die erhaltenen Werthe passen für die von ihnen angegebene Formel

$C_{22}H_{32}O_3$,

mit welcher auch das Analysenergebniss der übrigens nicht krystallisirenden Silber-Baryum-Calcium-Magnesium- und Bleisalze übereinstimmt. Ausserdem wurde von ihnen ein Ester der Anacardsäure, den Staedeler durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoffgas nicht erhalten konnte, in der Weise gewonnen, dass das Silbersalz mit Jodmethyl digerirt, das gebildete Jodsilber abfiltrirt und der Ueberschuss an Methyljodid auf dem Wasserbade abdestillirt wurde. Aus diesem Methylester wurde dann weiter durch Behandlung mit Acetylchlorid der Acetylanacardsäuremethylester

$$\begin{array}{l} -O\,(C_2H_3O) \\ C_{21}H_{30}-COO-CH_3 \end{array}$$

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. XX. Jahrgang, 1887, pag. 1861.

erhalten, wodurch der Beweis erbracht wurde, dass die Anacardsäure eine einbasische Oxycarbonsäure ist. Da die genannten Forscher noch weitere Mittheilungen nach dieser Richtung hin in Aussicht stellten, wurde von mir nur das Verhalten der Anacardsäure bei der Oxydation beobachtet. Zur Ausführung dieses Versuches wurden 40 g feinkörniges Kaliumdichromat, 120 g dest. Wasser und 50 g Schwefelsäure in eine mit einem Tropftrichter versehene tubulirte Retorte, an welche ein Liebig'scher Kühler angeschlossen war, gebracht und in dieses Gemisch allmählich 10 g Anacardsäure eingetragen; es trat nach kurzer Zeit Oxydation ein.

Nachdem eine halbe Stunde lang bei aufrechtstehendem Kühler erhitzt war, wurde zunächst bei mässiger Wärme und hierauf mit überhitzten Wasserdämpfen abdestillirt. Das Destillat, welches den Geruch nach flüchtigen Fettsäuren besass, wurde mit frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Baryumcarbonat längere Zeit geschüttelt und hierauf mit letzterem zusammen auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit Wasser wiederholt ausgekocht und das Filtrat verdunstet; es hinterblieb ein rein weisses Baryumsalz von einheitlichem Aussehen, welches auf einem Thonteller in einem Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd enthaltenden Exsikkator ausgetrocknet wurde. Der Procentgehalt dieses Salzes an Ba wurde dadurch ermittelt, dass eine bestimmte Menge in einem Platintiegel verkohlt und der entstandene kohlensaure Baryt durch Glühen mit conc. Schwefelsäure in schwefelsauren Baryt verwandelt wurde.

0,0648 fettsaurer Baryt ergab auf diese Weise 0,0410 $BaSO_4$.

Gefunden . . . . . 37,19 % Ba.

Eine zweite Analyse ergab 37,24 % Ba.

Diese Zahlen stimmen mit dem im Molecül capronsauren Baryt enthaltenen Baryum = 37,3 % Ba befriedigend überein. Die Anacardsäure liefert daher bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Capronsäure.

Cardol.

In der alkoholischen Flüssigkeit, aus welcher die Anacardsäure durch Bleihydroxyd abgeschieden wurde, ist, wie vorher angegeben, das Cardol enthalten. Die dunkelbraun gefärbte Lösung wurde zum Zwecke der Entfärbung nach der Staedeler'schen Vorschrift zunächst mit Bleihydroxyd gekocht, das Filtrat durch theilweises Abdestilliren des Alkohols concentrirt und diese concentrirte Lösung mit einer wässrigen Bleizuckerlösung und schliesslich mit einer geringen Menge Bleiessig erhitzt. Aus den auf diese Weise zum Theil entfärbten Lösungen wurde das überschüssige Blei durch Schwefelsäure entfernt und aus dem Filtrate nach dem Abdestilliren des Alkohols das Cardol erhalten. Dasselbe stellt eine braunrothe, ölige Flüssigkeit dar, welche an der Luft sich in kurzer Zeit verändert und eine dunklere Farbe annimmt. Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Toluol, Methylalkohol und Kalilauge. Verdünnte Alkalicarbonatlösung löste Cardol nicht auf, hingegen wurde es noch von Eisessig mit gelbrother Farbe aufgenommen. Aus der alkalischen Lösung wurde es durch Mineralsäuren in Form eines gelblichen Pulvers niedergeschlagen, welches sich nach dem Auswaschen mit Wasser in Alkohol zu einer neutralen Flüssigkeit auflöste. Das Cardol ist stickstofffrei. Die Elementaranalyse des längere Zeit bei 100° im Wasserstoffstrom getrockneten Cardols ergab folgendes Resultat:

I. 0,1466 g Cardol lieferten bei der Verbrennung: 0,4215 CO_2 und 0,1363 H_2O = 78,37 % C und 10,32 % H

II. 0,1352 g Cardol lieferten bei der Verbrennung: 0,3868 CO_2 und 0,1278 H_2O = 78,02 % C und 10,5 % H

Gefunden im Durchschnitt:	Berechnet für $C_{37}H_{58}O_4$:
C = 78,35 %	C = 78,44
H = 10,41 %	H = 10,24
O = 11,24 %	O = 11,3

Die von Staedeler bei der Verbrennung von Cardol gefundenen Werthe:

C = 80,04
H = 9,8
O = 10,2

entsprechen der Formel $C_{42}H_{61}O_4$.

Von conc. Schwefelsäure wird das Cardol mit rother Farbe gelöst; wird diese Lösung mit viel Wasser versetzt, so scheidet sich eine gummiartige, in Wasser unlösliche Masse ab. Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Cardol ist verschieden, je nach der Concentration und der Temperatur, bei welcher sie aufeinander einwirken. Durch eine mässig verdünnte Salpetersäure verwandelt es sich in einen dickflüssigen, cochenillerothen Körper, durch rauchende Salpetersäure in der Kälte selbst wird das Cardol unter Feuererscheinung vollständig verbrannt. Durch eine Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,3 wurde es ebenfalls stark angegriffen; es trat eine äusserst lebhafte Reaction ein und unter Entweichen von nitrosen Gasen entstand nach einigem Erwärmen eine orangerothe, gummiartige Masse, welche mit heissem Wasser wiederholt gewaschen wurde, um die anhaftende Salpetersäure zu entfernen. Die Masse wurde hierauf getrocknet und liess sich dann leicht zu einem feinen Pulver zerreiben,

welches aus alkoholischer Lösung nicht zur Krystallisation zu bringen war. Dieser rothe Körper war stickstoffhaltig.

Eine quantitative N-Bestimmung in diesem Körper nach Dumas ergab folgendes Resultat:

I. 0,1132 g Substanz lieferten bei 22° und 719 mm Barometerstand 6,4 ccm Stickstoff = 6,06 % N.

II. 0,953 g Substanz lieferten bei 23° und 716 mm Barometerstand 5,4 ccm Stickstoff = 6 % N.

Berechnet für $C_{37}H_{55}O_4(NO_2)_3$ = 5,9 % N.

Es scheint demnach, dass beim Behandeln mit Salpetersäure drei Nitrogruppen in das Cardol eingetreten sind. Versuche, eine Reduction dieses Nitrokörpers herbeizuführen, misslangen vollständig, obgleich die verschiedensten Methoden zur Erreichung dieses Zieles zur Anwendung kamen. Zur weiteren Charakteristik des Cardols wurde dasselbe in einem Silbertiegel vorsichtig mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, die erkaltete Schmelze mit verd. H_2SO_4 zerlegt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieb eine gringe Menge eines hellbraun gefärbten Pulvers, das in Wasser gelöst mit Eisenchlorid eine violettrothe Farbe gab, eine Reaction, welche auf die Bildung von phenolartigen Körpern schliessen lässt.

Ferner wurde das Cardol der Einwirkung von Zinkstaub ausgesetzt. In ein an einem Ende zugeschmolzenes Verbrennungsrohr wurden 10 g Cardol — mit reinem Zinkstaub innig verrieben — gebracht und hierauf noch reiner Zinkstaub hinzugefügt, bis das Rohr zu $^2/_3$ angefüllt war; der obere Teil blieb frei. An dieses Rohr wurde zum Auffangen der Destillationsprodukte eine Peligotröhre mit Eiskühlung und an diese, durch eine gebogene Glasröhre verbunden, ein kleiner gläserner Gasometer

angeschlossen; letzterer wurde mit Wasser gefüllt und mit der unteren Oeffnung in eine Schale mit Wasser eingestellt. Nachdem durch Erhitzen die Luft aus dem Rohre verdrängt war, wurde der Gasometer mit dem Apparate verbunden. Nach särkerem Erhitzen trat eine lebhafte Gasentwicklung ein und im Peligotrohre setzten sich gelbgrüne Tropfen ab, welche einen theerähnlichen Geruch hatten. Das im Gasometer aufgefangene Gas brannte mit leuchtender Flamme, die auf einem hineingehaltenen kalten Porzellanschälchen Kohlenstoff abschied. Bromwasser in Berührung mit dem Gase wurde sofort entfärbt. Der in der Röhre verbliebene Rückstand wurde wiederholt mit Aether extrahirt; nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieb eine braune Flüssigkeit, welche mit wenig absolutem Alkohol aufgenommen wurde, aus welchem sich jedoch selbst nach längerer Zeit kein krystallinischer Körper ausschied.

Brom und Jod wirken auf das Cardol schon in der Kälte ein. Es wurden zunächst 10 g Cardol unter einer grossen, an ihrer Unterlage fest anhaftenden Glasglocke neben einem Tiegel, in dem sich Brom befand, mehrere Tage stehen gelassen. Das Cardol verdickte sich; die Masse, welche Brom und ausserdem auch Bromwasserstoff mechanisch einschloss, wurde mit dest. Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Reaction auf Brom und Bromwasserstoff mehr gab. Hierauf wurde eine Probe mit reinem Calciumoxyd geglüht und nach dem Erkalten in verdünnter Salpetersäure gelöst. Das Filtrat mit Chlorwasser versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt, färbte letzteres intensiv orange. Das Cardol hatte mithin beim Behandeln mit Brom letzteres aufgenommen. Quantitative Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, dass eine bestimmte Menge des längere Zeit getrockneten Cardol-Bromreactionsproduktes in einer

Röhre mit reinem CaO geglüht und hierauf in verdünnter Salpetersäure gelöst wurden; aus dieser Lösung wurde mittelst Silbernitrat das Brom als Bromsilber gefällt.

I. 0,1970 Substanz lieferten 0,2588 AgBr = 55,9 % Br.
II. 0,1724 „ „ 0,2256 AgBr = 55,3 % Br.

Da, wie erwähnt, bei der Einwirkung von Brom auf Cardol in der Kälte die Entwicklung von Bromwasserstoff beobachtet wurde, so ist die Annahme gerechtfertigt, dass das Brom sowohl substituirt, als auch wohl addirt wurde.

Durch Einwirkung von Jod fand offenbar eine tiefergehende Zersetzung statt. In eine Lösung von Cardol in Chloroform wurde zunächst in der Kälte Jod eingetragen und nachdem letzteres aufgenommen war, diese Lösung unter nochmaliger Hinzufügung von Jod einige Stunden am Rückflusskühler über dem Wasserbade gelinde erhitzt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb eine zähe, guttaperchaartige Masse, welche Jod mechanisch einschloss; dieselbe wurde mit kaltem Chloroform übergossen, wodurch eine braun gefärbte Lösung entstand, welche längere Zeit auf dem Wasserbade behufs Verjagung des Chloroforms und des in demselben gelösten Jods erhitzt wurde. Es blieb schliesslich eine syrupdicke Flüssigkeit zurück, in welcher, ebenso wie bei der Prüfung auf Brom, vermittelst Calciumoxyds und darauffolgenden Lösens in verd. HNO_3 Jod nachgewiesen werden konnte. Die quantitativen Bestimmungen ergaben folgendes Resultat:

I. 0,1948 g Substanz lieferten 0,0585 Ag J = 10,06 % J.
II. 0,156 g „ „ 0,0476 Ag J = 16,4 % J.

Da das Jod unter den angegebenen Bedingungen nur addirt werden kann, ein Cardol mit 2 Atomen Jod aber bereits 31 % J enthält, so muss offenbar eine Zersetzung des hochmolecularen Cardols eingetreten sein.

Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und H_2SO_4 verhielt sich das Cardol ähnlich wie die Anacardsäure.

10 g Cardol wurden auf die bei der Oxydation der Anacardsäure geschilderte Art vermittelst Kaliumdichromat und conc. H_2SO_4 oxydirt und hierauf abdestillirt. Das gelblich gefärbte, stark sauer reagirende Destillat, welches den charakteristischen Geruch der ersten Glieder der Fettsäurereihe hatte, wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt, mit H_3PO_4 übersättigt und hierauf mit überhitzten Wasserdämpfen überdestillirt. In dem nun farblosen Destillate liessen sich Essigsäure und Buttersäure nachweisen. Ein Theil des Destillates mit Natriumcarbonat neutralisirt, zur Trockne gebracht und mit arseniger Säure erhitzt, gab den charakteristischen Kakodylgeruch; eine zweite Probe des Destillats wurde mit Alkohol und wenig Schwefelsäure erwärmt, worauf der ebenfalls charakteristische Geruch nach Buttersäureäthylester auftrat. Der grösste Theil der erhaltenen Fettsäuren wurde nun mit frischgefälltem Baryumcarbonat digerirt, hierauf mit diesem zusammen zur Trockne gebracht und mit siedendem Wasser ausgezogen. Durch fractionirte Krystallisation konnte eine vollständige Trennung der erhaltenen fettsauren Baryumsalze nicht bewirkt werden und war es in Folge dessen auch nicht möglich, einzelne Baryumbestimmungen auszuführen. Die erhaltenen fettsauren Baryumsalze wurden daher insgesammt im Platintiegel verbrannt und mit conc. H_2SO_4 in $BaSO_4$ übergeführt. Es ergaben auf diese Weise:

I. 0,2932 g Substanz 0,2298 $BaSO_4$ = 46 % Ba.
II. 0,1876 g „ 0,1479 $BaSO_4$ = 46,3 % Ba.

Buttersaures Baryum verlangt 44,05 % Ba.
Essigsaures „ „ 53,72 % Ba.

Die erhaltenen Werthe machen es ebenfalls wahrscheinlich, dass das Cardol bei der Oxydation mit Ka-

liumdichromat und H_2SO_4 Essigsäure und Buttersäure liefert.

Der Gerbstoff der Anacardienfrüchte.

Der Gerbstoff, welcher in dem weingeistigen Extracte der nach dem Ausziehen mit Petroläther restierenden Fruchtschalen enthalten war, wurde aus dem in Alkohol und Wasser gelösten Extracte vermittelst wässriger Bleizuckerlösung ausgefällt. Das abfiltrirte Bleitannat wurde unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, es bildete sich Schwefelblei und eine wässrige Gerbsäurelösung, welche nach dem Filtriren unter Einleiten von CO_2 auf dem Wasserbade abgedampft wurde. Die auf diese Weise erhaltenen Gerbstoffe stellten eine chocoladenbraune Masse dar, welche in einem trockenen Wasserstoffstrome längere Zeit bei 90 °/₀ ausgetrocknet wurde. In Wasser gelöst gibt der Gerbstoff mit Eisenchlorid eine charakteristische tiefblaue Färbung.

Der so erhaltene Gerbstoff war frei von Gallussäure, frei von Mineralbestandtheilen, Zucker oder anderen (organischen) Beimengungen. Die Bleifällung der alkoholischen Lösung schloss nur den Gerbstoff ein. Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I. 0,2090 angew. Subst. geben 0,3950 CO_2 und 0,0657 H_2O; dies entspricht 51,5 % C und 3,49 % H.

II. 0,1957 angew. Subst. geben 0,3718 CO_2 und 0,0625 H_2O; dies entspricht 51,7 % C und 3,54 % H.

Gefunden im Durchschnitt	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_9$ Digallussäureanhydrid
51,6 C	52,17 C
3,52 H	3,1 H
44,88 O	44,73 O

Zur weiteren Charakteristik des Gerbstoffes wurde derselbe acetylirt und zwar in der Weise, dass ca. 5 g

des letzteren mit 25 g Essigsäureanhydrid in einem Kolben mit Rückflusskühler acht Stunden lang zum Sieden erhitzt wurden. Durch Eingiessen in viel Wasser schied sich die Acetylverbindung als hellgelbe Masse ab, die mit Wasser digerirt und ausgewaschen wurde, bis das ablaufende Wasser vollständig neutral war. In Wasser, Alkohol und Aether ist diese Acetylgerbsäure unlöslich. Die Elementaranalyse des bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Präparates ergab folgende Resultate:

I. 0,1808 g Subst. gaben 0,3589 CO_2 und 0,0634 H_2O; dies entspricht 54,1 % C und 3,89 % H.

II. 0,1824 g Subst. gaben 0,3616 CO_2 und 0,0659 H_2O; dies entspricht 54,06 % C und 4,01 % H.

Berechnet für die Pentacetylverbindung der Digallussäure $C_{11}H_5O_9(C_2H_3O)_5$ = 54,13 % C und 3,76 % H.

Ferner wurde der Gehalt an Acetyl durch Titriren in der Weise festgestellt, dass in einem Kolben eine abgewogene Menge der Acetylverbindung in Kalilauge gelöst und hierauf nach Zusatz von Phosphorsäure aus dem Oelbade im Kohlensäurestrome destillirt wurde und zwar so lange, bis in dem Kolben eine zähflüssige Masse zurückblieb. Die im Destillate enthaltene Essigsäure wurde mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge bestimmt. Berechnung:

Angewandte Substanz = 0,1376 g; zur Titration wurden 12,9 ccm $^1/_{10}$ N. KOH verbraucht. Diese entsprechen 0,0774 CH_3COOH.

$$CH_3COOH : CH_3CO = 0{,}0774 : X$$
$$60 : 43$$
$$X = 0{,}05547\ CH_3CO$$

Angew. Substanz: gef. Acetyl = 100 : X

0,1376 : 0,05547

X = 40,31 % Acetylgehalt.

40,41 % Acetyl enthält die Pentacetylverbindung der Digallussäure. Es ist somit festgestellt, dass fünf Hydroxylgruppen in dem Gerbstoffe der Anacardiumschalen vorhanden sind. Es sind demnach durch die Elementaranalyse, sowie durch die directe Bestimmung der Acetylverbindung übereinstimmende Resultate erzielt worden.

Um die Beziehungen des Gerbstoffes zu den Glycosiden zu erkennen, wurde ein Theil des ersteren mit verdünnter Schwefelsäure (1:10) mehrere Stunden auf dem Wasserbade gekocht, es schied sich ein braunrothes Anhydrid, das sog. Phlobaphen ab, welches so lange ausgewaschen wurde, bis das ablaufende Wasser keine saure Reaction mehr gab. Das Filtrat von Anhydrid (Phlobaphen) wurde mit Aether ausgeschüttelt und dieser verdunstet; es hinterblieben röthlichbraune Krystalle vom Schmelzpunkt 218°, die als Gallussäure erkannt wurden. Eine wässrige Lösung derselben färbte $FeCl_3$ intensiv blau und reducirte Silberlösung. Durch Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern wurden weisse glänzende Nadeln erhalten (Pyrogallol), die mit $FeCl_3$ eine rothe Färbung gaben. Das erhaltene Phlobaphen löste sich in Alkohol und gab mit $FeCl_3$ eine grüne Färbung. Es wurde das Phlobaphen in derselben Weise, wie der Gerbstoff selbst, acetylirt und in dem Acetyl-Phlobaphen der Gehalt an Acetyl durch Titration festgestellt.

0,1002 g Subst. verbrauchten 9,0 ccm $^1/_{10}$ N. KOH, was einem Gehalt von 38,7 % Acetyl entspricht; berechnet für $C_{28}H_9O_{17}(CH_3CO)_9$ = 38,54 % Acetyl. Das Phlobaphen, welches ein Anhydrid aus zwei Mol. Anacardgerbsäure darstellt, hat mithin neun Acetylgruppen aufgenommen. Aus dem Acetyl-Phlobaphen wurde der ursprüngliche Gerbstoff in der Weise regenerirt, dass dasselbe mit einer schwachen Sodalösung einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Nach dem Erkalten

wurde die Gerbsäure durch Ausschütteln mit Aether-Weingeist gewonnen. Dieselbe zeigte das gleiche Verhalten, wie die aus dem weingeistigen Extracte durch Fällen mit Bleizuckerlösung hergestellte und gab auch bei der Verbrennung dasselbe Resultat:

0,2136 g Subst. gaben 0,4064 CO_2 und 0,073 H_2O = 51,8 % C und 3,8 % H.

Aus den vorliegenden Resultaten geht hervor, dass die Anacardgerbsäure den Charakter eines Digallussäureanhydrides hat. Dieselbe liefert eine Pentacetylverbindung, ein Phlobaphen, welches neun Acetylgruppen einschliesst, aus welchen die ursprüngliche Anacardgerbsäure wieder regenerirt werden kann.

Die Kohlenhydrate der Anacardienfrüchte.

Der wässrige, braun gefärbte Auszug der bereits mit Petroläther und Alkohol extrahirten Fruchtschalen wurde zunächst behufs Entfernung des Farbstoffes und der darin noch vorhandenen Gerbstoffe mit einer wässrigen Bleizuckerlösung versetzt, das auf diese Weise erhaltene farblose Filtrat wurde mit frischgefälltem Baryumcarbonat neutralisirt und hierauf mit einer Lösung von schwefelsaurem Natrium entbleit. Nach dem Filtriren wurde die Lösung auf dem Wasserbade concentrirt und hierauf mit dem doppelten Volumen 96 proc. Alkohols versetzt, wodurch eine organische Substanz ausgefällt wurde, die sich später als Kohlehydrat charakterisiren liess. Da jedoch diese Substanz nicht frei von anorganischen Bestandtheilen war, welch letztere von den bei der Darstellung angewandten, anorganischen Salzen herstammen, so wurde dieselbe wiederholt in wenig Wasser gelöst und wieder mit dem doppelten Volumen 96 proc. Alkohols, welchem wenig Salzsäure hinzugefügt war, versetzt. Trotz mehrfacher Wiederholung dieser Operation

konnte indess ein von anorganischen Bestandtheilen nicht absolut freies Präparat erhalten werden. Die noch Spuren von Asche enthaltende Substanz stellt nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade eine weissgelbliche amorphe Masse dar, welche nach dem vollständigen Austrocknen sich leicht zu Pulver zerreiben lässt. Es löst sich sehr leicht in Wasser, in Alkohol ist es fast unlöslich. Beim Verbrennen auf dem Platinblech bläht sich die Masse stark auf und gibt einen an Caramel erinnernden Geruch. Die wässrige 1 procentige Lösung ist optisch inaktiv, reducirt in der Siedhitze Fehling'sche Lösung, ebenso alkalische Wismuthlösung und gibt mit Kaliumhydroxyd in 5 procentiger wässriger Lösung in der Siedhitze eine tiefgelbbraune Lösung. Gegen alkalische Quecksilberjodidlösung, ebenso gegen Barfoëds Reagens (Cuacetat und Eisessig) und α Naphtol bei Gegenwart von Schwefelsäure verhielt sie sich negativ. Die wässrige Lösung ist mittelst Hefe unvergährbar.

Die Elementaranalyse, welche mit der bei 100° vollständig ausgetrockneten Substanz ausgeführt wurde, ergab folgendes Resultat:

I. 0,2254 g angew. Substanz gaben 0,3497 g CO_2 und 0,1280 g H_2O = 42,3 % C und 6,3 % H.

II. 0,1980 g angew. Substanz gaben 0,3052 g CO_2 und 0,1094 g H_2O = 42,03 % C und 6,13 % H.

Um festzustellen, ob die hier vorliegende Substanz eine Zuckerart ist, wurde 1,0 g derselben mit 2,0 g salzsaurem Phenylhydrazin, 3,0 g Natriumacetat und 20,0 g Wasser $^3/_4$ Stunden auf dem Wasser erhitzt. Nach einiger Zeit schieden sich die charakteristischen gelbgefärbten Nadeln eines Osazons aus. Dieselben wurden durch Umkrystallisiren gereinigt und über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd ausgetrocknet. Dieses Osazon zeigte

einen constanten Schmelzpunkt von 162°. Da dieser in der Nähe der Schmelzpunkte des Arabinosazon (158°) und Xylosazon (160°) ist, so lag die Vermuthung nahe, dass der in Rede stehende Zucker ebenfalls eine Pentose ist; der folgende Versuch bestätigte diese Annahme. Eine geringe Menge des Zuckers nämlich wurde mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,06 übergossen und aus dem Oelbade abdestillirt. In dem Destillate war reichlich Furfurol vorhanden, das schon durch seinen charakteristischen Geruch als solches kenntlich war. Ein Tropfen des Destillates genügte, um ein mit Anilinacetat getränktes Stückchen Filtrirpapier intensiv roth zu färben.

Die für Arabinose und Xylose charakteristische Reaction mit Salzsäure und Phloroglucin gab die hier vorliegende Pentose nicht. Da sich dieselbe ausserdem durch ihre physikalischen Eigenschaften von den beiden ersten und der noch bekannten Rhamnose-Methylpentose unterschneidet, so ist die Annahme gerechtfertigt, dass der in den Schalen von *Anacardium occidentale* enthaltene Zucker eine bisher noch nicht bekannte Pentose darstellt. Das Ergebniss der Elementaranalyse deutet darauf hin, dass sich der Zucker in der Pflanze als Pentosan d. i. ein ätherartiges Anhydrid zweier Moleküle Pentose $= 2C_5H_{10}O_5 — H_2O$ vorfindet.

Ein solches Pentosan verlangt 42,5 % C und 6,3 % H.

Der hier vorliegende Körper lieferte 42,2 % C und 6,3 % H.

Das fette Oel der Samen.

Das aus dem Samen durch Ausziehen mit Petroläther erhaltene Oel stellte eine gelbe mild schmeckende Flüssigkeit dar; dasselbe zeigte keine saure Reaction und liess auch in alkohol-ätherischer Lösung keine freie Säure mittelst $^1/_{100}$ alkoholischer Normalkalilösung er-

kennen. 100 g desselben wurden mit 80 g Kaliumhydroxyd, 250 g Wasser und 400 ccm Alkohol in einer Abdampfschale unter späterem Hinzufügen von geringen Mengen Alkohol mehrmals zur Trockne gebracht, wodurch nach ca. 6 Stunden vollständige Verseifung eintrat. Die erhaltene Kaliseife wurde in Wasser gelöst — es entstand eine vollständig klare Lösung — und ausgesalzen, d. h. vermittelst Chlornatrium die Umsetzung in Natronseife bewerkstelligt. Diese wurde zunächst in einem Kolben mehrere Stunden mit Aether ausgekocht und letzterer nach dem Filtriren abdestillirt. Es hinterblieb eine sehr geringe Menge weisser kleiner Krystalle, die sich als Cholesterin erwiesen. Dieselben lösten sich sehr leicht in Chloroform und in dieser Lösung brachte conc. Schwefelsäure eine röthliche Färbung hervor, die nach einiger Zeit in Purpurroth überging, während die Schwefelsäure selbst deutlich grüne Fluorescenz zeigte. Die äusserst geringe Menge des erhaltenen Cholesterins gestattete eine nähere Untersuchung nicht. Die nach dem Behandeln mit Aether zurückgebliebene Seife wurde getrocknet, in Alkohol gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch sich die freien Fettsäuren ausschieden. Letztere wurden mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung verdunstet, der Rückstand in wenig absolutem Alkohol gelöst und in einem gut verschlossenen Kolben mehrere Tage in der Kälte zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die abgeschiedene Krystallmasse wurde durch Filtration getrennt und hierauf in Alkohol gelöst. Die im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit, welche vorwiegend die Oelsäure gelöst enthalten musste, wurde mit einer gesättigten alkoholischen Baryumacetatlösung gefällt und der entstandene Niederschlag gut ausgewaschen. Da sich die ölsauren Baryumsalze beim Erhitzen und in Berührung mit Luft leicht verändern, wurde der Nieder-

schlag in einem Exsiccator, in dem sich H_2SO_4 und P_2O_5 befand, auf Thontellerstückchen ausgetrocknet, hierauf in einem Platintiegel verbrannt und mit conc. H_2SO_4 in $BaSO_4$ übergeführt. Die quantitativen Bestimmungen ergaben

I. 0,1055 g Subst. gaben 0,035 $BaSO_4$; dies entspricht einem Gehalte von 19,50 % Ba.

II. 0,1236 g Subst. gaben 0,041 $BaSO_4$; dies entspricht einem Gehalte von 19,48 % Ba.

Die erhaltenen Zahlen zeigen Uebereinstimmung mit dem für ölsauren Baryt berechneten Baryumgehalt von 19,59 %. Zur weiteren Feststellung der Oelsäure wurde eine Kalischmelze gemacht, wodurch die Oelsäure in Palmitinsäure und Essigsäure gespalten wurde, welch' letztere mit arseniger Säure im Reagensrohr erhitzt den Kakodylgeruch zeigte.

In der alkoholischen Lösung, welche die festen Fettsäuren enthielt, wurden mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Baryumacetat partielle Fällungen vorgenommen. Auf Zusatz von 20 ccm Bayrumacetatlösung setzte sich das entstandene fettsaure Baryum langsam ab; es wurde auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und ausgetrocknet. Die quantitativen Bestimmungen ergaben:

I. 0,1562 g Subst. gaben 0,0518 g $BaSO_4$ = 19,49 % Ba.

II. 0,1314 g Subst. gaben 0,0435 g $BaSO_4$ = 19,46 % Ba.

Das nach Hinzufügung von abermals 20 ccm Baryumacetatlösung zu dem Filtrate des ersten Niederschlages entstandene fettsaure Baryumsalz ergab denselben Baryumgehalt; auf weiteren Zusatz von Baryumacetatlösung fiel fast nichts mehr aus.

Die erhaltenen Zahlen zeigen Uebereinstimmung mit dem für den stearinsauren Baryt berechneten Baryumgehalt von 19,48 %. In der Flüssigkeit, welche bei

der Verseifung des Oeles nach dem Absetzen der Natronseife erhalten wurde, liess sich Glycerin nachweisen. Eine Probe wurde bei mässiger Wärme eingedampft und der Rückstand mit Alkohol-Aether extrahirt. Die Flüssigkeit wurde vorsichtig eingeengt und mit Kaliumhydrosulfat im Reagensglase erhitzt, wobei der Geruch nach Acroleïn auftrat. Das fette Oel der Samen der Anacardienfrüchte besteht demnach aus ölsaurem und wenig stearinsaurem Glycerinester nebst Cholesterin.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Professor Dr. Hilger, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Ferner spreche ich der Firma Dr. Theodor Schuchardt, chemische Fabrik in Görlitz, für die exacte Ausführung der Extractionsarbeiten meinen Dank aus.